

炭素-鉄超微粒子複合体の合成と脱窒素反応に対する鉄超微粒子の触媒作用

| | |
|-----|---|
| 著者 | 渡邊 崇 |
| 号 | 1576 |
| 発行年 | 1993 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/6849 |

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 渡 邊 崇 |
| 授 与 学 位 | 博 士 (工 学) |
| 学位授与年月日 | 平成 6 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 1 項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 炭素-鉄超微粒子複合体の合成と脱窒素反応に 対する鉄超微粒子の触媒作用 |
| 指 導 教 官 | 東北大学教授 西山 諒行 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 小沢泉太郎 東北大学教授 富田 彰 東北大学助教授 大塚 康夫 |

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

超微粒子を触媒として使用する際には触媒活性が大きくなることなどの特徴を持つ反面、表面反応性が高いため凝集を起こしやすく不安定である。超微粒子の安定化のため、炭素、シリカ、アルミナなどの担体上に金属超微粒子を固定化する方法がしばしば用いられる。なかでも炭素担体は、高表面積であることや、細孔径を制御できることなどの利点を持ち、一般には、このような炭素担体上に金属化合物を担持して、金属超微粒子を作成している。

これに対して、高分子化合物に金属を添加して炭素化することにより、炭素担体の製造と金属超微粒子の固定化を同時に実現する方法が研究されてきている。この炭素-金属超微粒子複合体は、比較的粒径の揃った金属超微粒子を高担持量で固定化できるので大きな触媒効果が期待できることや、超微粒子と炭素との相互作用によって複合的な触媒効果が期待できること、前駆体を成型することによって形状を制御できることなどの特徴を持っている。しかし、このような複合体に関する報告例は非常に少ないのが現状である。この理由は、前駆体として有機金属錯体とモノマーとの共重合体が使用されてきたため、前駆体の合成過程が複雑であることが挙げられる。

本論文では、高分子と鉄イオンからなる前駆体を簡便な方法で調製し、炭素-鉄超微粒子複合体の合成法を検討した。本法では、炭素化反応と超微粒子の生成が同時に進行するので、炭素化過程での金属の効果を明らかにすることは重要である。特に本研究では、炭素原子と大きな親和性を持つ鉄を用いたので、両者間における大きな相互作用が予想され、炭素化過程に対する鉄の影響も興

味深い研究対象である。研究を進める過程で、鉄は炭素原子の他に、窒素原子とも大きな相互作用を持ち、窒素の脱離を著しく促進することを見出した。これは、はじめて見いだされた事実であり、工学的な重要性も高いと考えられるので、有機質の脱窒素反応の研究へと展開した。

第2章 ポリビニルアルコール-鉄錯体からの炭素-鉄超微粒子複合体の合成

水溶性の高分子化合物であるポリビニルアルコール（PVA）と硝酸鉄から調製した錯体を低温で炭素化して、鉄超微粒子が高濃度に分散した炭素-鉄超微粒子複合体を合成した。鉄存在下での熱分解・炭素化過程では、573K 以上では炭素質収率が増加し、低温でも炭素質と鉄との間に相互作用が認められることを明らかにした。表1に800～1000K で生成した複合体の性質を示す。いずれの場合でも、複合体中の鉄の含有量は、最大で約30wt %であった。鉄の状態は、炭素化温度によって異なり、800K ではマグネタイトの、900K では還元され金属鉄の10nm 以下の超微粒子が生成した。さらに高温では、超微粒子の凝集が進行し、30～40 nm の金属鉄と一部セメントタイトが生成した。炭素質については、結晶化した炭素の生成が鉄存在下でのみ認められ、鉄は炭素の構造を変化させていることが明らかとなった。

表1 複合体中の炭素質や鉄の分析結果

| 温度 (K) | 鉄含有量 (wt%) | 炭素質 | | | 鉄 | |
|-----------|---------------|-------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------|
| | | 収率 (wt%) | d ₀₀₂ ^a (nm) | Lc ^a (nm) | 化学形態 | 結晶子径 (nm) |
| 800 | 27 | 28 | -b | -b | Fe ₃ O ₄ | <5 |
| 900 | 30 | 26 | -b | -b | α-Fe | 7 |
| 1000 | 0 | 6.9 | -b | -b | - | - |
| 1000 | 13 | 9.1 | 0.342 | 6.1 | α-Fe, (Fe ₃ C) | 27 |
| 1000 | 24 | 17 | 0.341 | 6.3 | α-Fe, (Fe ₃ C) | 29 |
| 1000 | 31 | 24 | 0.341 | 7.1 | α-Fe, (Fe ₃ C) | 37 |

^a d₀₀₂: 面間隔、Lc: 結晶子径

^b 非晶質炭素

以上のように、PVA と鉄の錯体を前駆体として炭素-鉄超微粒子複合体を合成し、複合体中の鉄や炭素質の状態は、炭素化温度によって制御できることを明らかにした。従来、金属源として有機金属錯体が使用されてきたが、本章では水溶液系で水溶性高分子化合物と無機の鉄化合物から複合体が得られることを見い出した。

第3章 水酸化鉄を分散させたポリアクリロニトリルからの炭素-鉄超微粒子複合体の合成

第2章では水溶性高分子化合物の金属錯体を前駆体として使用したのに対し、本章では、褐炭などに微細な鉄を担持できることで知られている沈殿法により、ポリアクリロニトリル（PAN）に水酸化鉄を担持して前駆体を調製した。これを1000K で炭素化すると、表2に示すような複合体が得られた。複合体中には金属鉄や炭化鉄の粒子径40～100

表2 1250K で炭素化し生成した炭素-鉄超微粒子複合体の分析結果

| 試料 | 保持時間 (h) | 鉄含有量 (wt%) | 炭素 | | | | | | 鉄 | |
|-----------|-------------|---------------|------|-----|------|---------|------|--------------------------|------------|-------------------------|
| | | | C | H | N | O(diff) | H/C | d ₀₀₂ (nm) | Lc (nm) | 化学形態 |
| | | | | | | | | | | |
| PAN | 0 | - | 79.1 | 0.4 | 12.6 | 8.0 | 0.06 | - | - | - |
| FeOOH/PAN | 0 | 19 | 93.5 | 0.2 | 3.4 | 2.9 | 0.03 | 0.340 | 3.4 | α-Fe, Fe ₃ C |
| FeOOH/PAN | 3 | 20 | 98.2 | 0.0 | 1.7 | 0.1 | 0 | 0.343 | 6.7 | α-Fe, Fe ₃ C |

nm の超微粒子が20%の濃度で分散した。炭素質中の炭素含有量は90%以上であり、窒素含有量は、PAN のみの場合に比べて1/10にまで減少するとともに、結晶化した炭素も認められ、炭素化が促進された。さらに、鉄存在下の炭素化過程では、PAN 中の窒素は N_2 として脱離し N_2 への転化率は、PAN のみの場合では14%に過ぎないが、鉄が存在することによって48%となり 3 倍に達し脱窒素反応を促進することを見いだした。

本章では、PAN に鉄を沈殿担持して炭素化することによって炭素-鉄超微粒子複合体を合成した。このことは水に不溶な高分子でも炭素源として使用できる可能性があることを示すものである。また、鉄は PAN の脱窒素反応を促進することを見出した。

第4章 ポリアクリロニトリル及び炭素質からの脱窒素反応に対する鉄超微粒子の触媒作用

第3章で見いだした鉄超微粒子の脱窒素反応に対する触媒作用を本章で詳細に検討した。

まず、平均粒径20nm の金属鉄超微粒子を物理混合した PAN の熱分解を行い脱窒素反応の要因を吟味した。 N_2 の生成は熱分解終了後に始まり、PAN 中の窒素の N_2 への転化率は、図1に示すように粒径数十 μm の鉄粉を添加しても転化率は変わらないが、金属鉄超微粒子を添加した場合には、触媒量を増すにつれて転化率も増加し、無触媒の場合に15%程度であるのに対して、鉄を13 wt%添加した試料では45%と 3 倍に達した。反応後には、超微粒子は金属鉄だけではなく炭化鉄としても存在しており、鉄超微粒子の高い反応性が本研究の脱窒素反応に対して大きな要因となっているものと考えられる。

脱窒素反応の経路は、熱分解によって生成した含窒素化合物の二次分解や、炭素質中に存在している窒素の脱離の2つの経路が考えられる。この後者の経路を検証するために、PAN を予め1190

K で熱分解し、揮発分を除去した含窒素炭素質に

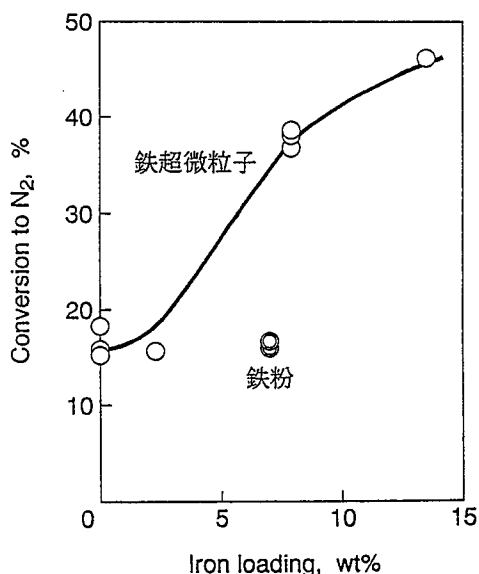


図1 ポリアクリロニトリル中の窒素の N_2 への転化率

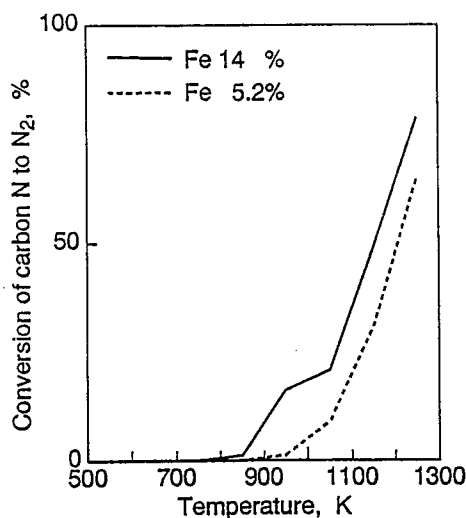


図2 炭素質中の窒素の N_2 への転化率

金属鉄超微粒子を添加して、再度熱処理を行った。図2に炭素質中の N_2 への転化率を示す。一度熱分解を行った試料であるのにも関わらず、 N_2 の生成が800Kという低温から始まるとともに、 N_2 への転化率は75%に達し、窒素の形態分析から、ピリジン環やピロール環の窒素が N_2 として脱離することが明らかとなった。このことから、脱窒素反応は固相反応を経由して促進されると結論した。

本章では、金属鉄超微粒子の脱窒素反応に対する触媒作用について検討し、添加方法によらず鉄超微粒子は脱窒素反応を促進すること、固相で反応が進行することを明らかにした。

第5章 石炭からの脱窒素反応に対する鉄超微粒子の触媒作用

脱窒素反応に対する鉄の触媒作用を石炭へ応用するため、鉄触媒を塩化鉄から0.7~6.8wt%を沈殿担持した石炭を不活性雰囲気中で熱分解した。図3に石炭中の窒素の行方を示す。無触媒の場合

では、1173Kで熱分解を行っても、50%の窒素はチャー中に残留し、 N_2 として脱離するのはわずかであった。しかし、鉄が数%存在すると、熱分解温度の上昇にともなって、チャーに残留する窒素は著しく減少するとともに、 N_2 として脱離する窒素は大きく増加し、1173Kでは、50%に達する事をはじめて見出した。この温度では鉄触媒は金属鉄または炭化鉄の30~50 nmの超微粒子として存在し、このような微細な鉄が今回の脱窒素反応に対し触媒作用を示したものである。

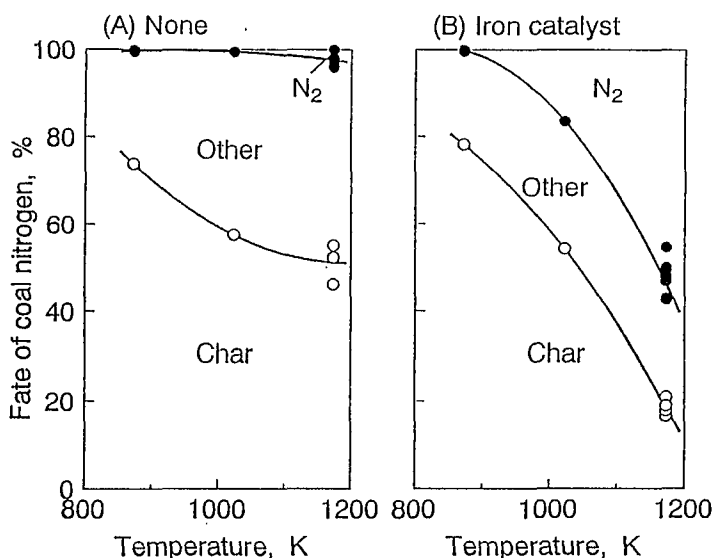


図3 石炭熱分解時の窒素分布の温度依存性

本章では、石炭の脱窒素反応に対しても、鉄は著しい触媒作用を示すことを見出した。さらに、実用的な観点から、鉄鋼酸洗廃液として得られる塩化鉄が触媒原料として利用できること、触媒量は数%でよいこと、高価な水素は不要であることを明らかにした。

第6章 総括

以上、有機金属錯体とモノマーとの共重合体を出発物質とする炭素-金属複合体の合成方法に対して、水溶性の鉄化合物と汎用の高分子化合物とを用いる新しい方法により炭素-鉄超微粒子複合体を合成した。さらに、鉄超微粒子が、有機質（高分子化合物、炭素質、石炭）中の窒素の N_2 への転化反応を著しく促進することを明らかとした。この分野は未開拓な分野であり、学術的にも実用的な面においても今後の展開が大いに期待される。

審 査 結 果 の 要 旨

高分子化合物に金属を添加して炭素化することにより調製される炭素-金属超微粒子複合体は、新規な機能を持つ触媒やセンサー材料として期待できる。著者は水溶性の鉄化合物と汎用のビニルポリマーとから、炭素-鉄超微粒子複合体の新しい調製方法を開発することを目的として研究を行った。その反応過程の解明において、炭素前駆体中の窒素と鉄との相互作用による脱窒素反応の著しい促進が見いだされたので、有機質中の窒素の脱離反応に応用する研究を展開した。本論文は、その成果をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章では、水溶性の高分子化合物であるポリビニルアルコールと鉄の錯体を低温で炭素化して高濃度の鉄超微粒子が分散した炭素-鉄超微粒子複合体を調製したこと、鉄の存在下では炭素質収率が増加して炭素の結晶化が促進されること、複合体中の鉄や炭素質の状態は炭素化温度によって制御できることを明らかにしている。

第3章では、ポリアクリロニトリルに水酸化鉄を沈殿担持して炭素前駆体を調製し、これを炭素化して、金属鉄や炭化鉄の超微粒子が分散した複合体を得ている。さらに、鉄存在下の炭素化過程で、前駆体中の窒素は大部分が N_2 として脱離することを見いだしている。

第4章では、鉄などの超微粒子を炭素質に添加する方法で脱窒素反応に対する触媒作用を詳細に検討している。まず、金属鉄超微粒子を物理混合したポリアクリロニトリルの熱処理を行い、 N_2 の生成は熱分解後期に始まり、その生成量は、触媒量を増すにつれて増加することを見出している。次に、揮発分を除去した含窒素炭素質に金属超微粒子を添加して加熱し、脱窒素反応は固相反応を経由して促進されることを結論している。

第5章では、石炭の脱窒素に対する鉄の触媒作用を調べている。鉄触媒を沈殿担持した石炭を熱分解すると、石炭中の窒素の多くは N_2 として脱離し、残渣チャー中の残留窒素分が著しく少なくなることを初めて見だし、触媒量は数%でよいこと、高価な水素は不要であることを明らかにし、実用的な観点から鉄鋼酸洗廃液が触媒原料として利用できることを指摘している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は炭素中に鉄超微粒子を分散させた新規な複合材料を調製し、併せて有機質の炭素化過程での鉄の触媒効果を解明し、脱窒素反応への鉄の特異な効果を示したもので、触媒化学ならびに資源化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。